

21-Fenômenos críticos

Seguimos aqui principalmente o excelente livro de Callen [4].

1 Termodinâmica na vizinhança do ponto crítico

A estrutura da termodinâmica, como estudamos nos capítulos anteriores, aparece como logicamente completa, mas a estrutura toda repousa sobre um detalhe. Esse “detalhe” se relaciona com as propriedades dos sistemas na vizinhança do ponto crítico. A termodinâmica clássica prediz corretamente que várias “susceptibilidades generalizadas”, como calores específicos, compressibilidades, susceptibilidades magnéticas, etc., devem divergir no ponto crítico, e a estrutura geral da termodinâmica clássica sugere fortemente a forma analítica dessas divergências. As susceptibilidades generalizadas de fato divergem, mas a forma analítica das divergências não é como esperado. Além disso, as divergências mostram regularidades que indicam um princípio fundamental inexplicável pela termodinâmica clássica.

Observações das enormes flutuações no ponto crítico datam de 1869, quando T. Andrews descreveu a “opalescência crítica” de fluidos (T. Andrews, *Phil. Trans. Royal Soc.* **159**, 575 (1869)). O espalhamento da luz pelas enormes flutuações de densidade tornam a água opaca próximo da temperatura e pressão críticas (647,29 K, 22,09 MPa). Variando a temperatura uma fração de grau Kelvin para mais ou para menos torna a água transparente novamente.

Da mesma forma, a susceptibilidade magnética diverge para uma sistema magnético próximo da transição crítica, e novamente flutuações no momento magnético são divergentes.

Diversos outros tipos de sistemas mostram transições críticas, de “segunda ordem”. Vários estão listados na tabela 1, com o correspondente “parâmetro de ordem”, isto é, a quantidade termodinâmica que apresenta flutuações divergentes, analogamente ao momento magnético.

Ponto crítico	Parâmetro de ordem	Exemplo	T_{cr} (K)
Líquido-gás	Volume molar	H ₂ O	647,05
Ferromagnético	Momento magnético	Fe	1044,0
Antiferromagnético	Momento magnético da subrede	FeF ₂	78,26
linha- λ no ⁴ He	amplitude mecânico-quântica do ⁴ He	⁴ He	1,8-2,1
Supercondutividade	Amplitude do par de elétrons	Pb	7,19
Fluido de mistura binária	Segregação fracional de componentes	CCl ₄ -C ₇ F ₁₄	301,78
Ferroelétrico	Momento de dipolo elétrico	Sulfato de triglicina	322,5

Tabela 1. Exemplos de pontos críticos e seus parâmetros de ordem (ver Shang-Keng Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Addison-Wesley Advanced Book Program, CA, 1976).

Consideremos a transição líquido-gás em um fluido. Consideremos um ponto p , T sobre a curva de coexistência. Dois mínimos locais da *função de Gibbs subjacente* competem, como na figura 1. Se o ponto considerado se move para fora da curva um dos dois mínimos se torna o menor. Os dois estados físicos, correspondendo aos dois mínimos, têm valores bastante diferentes de volume molar, entropia molar, e assim por diante. Esses dois estados correspondem às duas fases em uma transição de fase de primeira ordem.

Fig. 1. Competição de dois mínimos da função de Gibbs subjacente próximo da curva de coexistência.

Supomos que escolhemos o ponto T , p sobre a curva de coexistência próximo ao ponto crítico. À medida que o ponto se aproxima do ponto crítico os dois mínimos da função de Gibbs subjacente se unem (fig. 2).

Fig. 2. União dos mínimos da função de Gibbs à medida que nos aproximamos do ponto crítico.

Para todos os pontos *além* do ponto crítico, sobre a curva de coexistência estendida ou extrapolada, o mínimo é único e normal (fig. 3). À medida que o ponto crítico é alcançado, o mínimo simples desenvolve um fundo plano, que divide-se em dois mínimos separados sobre a curva de coexistência.

Fig. 3. Descrição clássica do desenvolvimento de uma transição de fase de primeira ordem. A curva tracejada é a curva de coexistência extrapolada (não-física).

O achatamento do mínimo da função de Gibbs na região do ponto crítico implica na ausência de uma “força restauradora” para flutuações a partir do ponto crítico, pelos menos em primeira ordem, portanto as flutuações divergentes.

Esse conceito clássico do desenvolvimento de transições de fase foi formulado por Lev Landau [8], estendida e generalizada por Laszlo Tisza [9], para formar a teoria clássica padrão de fenômenos críticos. A ideia essencial da teoria é expandir o potencial termodinâmico subjacente adequado, chamado de “funcional energia livre”, em potências de $T - T_c$, em que T_c é a temperatura $T_c(p)$ sobre a curva de coexistência. As características qualitativas determinam os sinais relativos dos primeiros coeficientes, o que permite o cálculo do comportamento analítico das suscetibilidades à medida que T_c se aproxima da temperatura crítica T_{cr} . Um tratamento análogo de um sistema mecânico é feito em um exemplo a seguir, bem como um cálculo termodinâmico adiante. Nesse ponto é suficiente reconhecer que a teoria de Landau é simples, direta, e profundamente baseada nos postulados da termodinâmica macroscópica. Ela é baseada nesses postulados, mais a suposição razoável de analiticidade do funcional energia livre. Contudo, uma comparação direta das previsões teóricas com as observações experimentais, tem sido atormentada pela extrema dificuldade de serem feitas medidas precisas, e de controlar a temperatura em sistemas que são bastante instáveis, com flutuações gigantes.

Em 1944 Lars Onsager produziu a primeira solução rigorosa em mecânica estatística para um modelo não-trivial, o “modelo de Ising em duas dimensões”. Ele obteve um tipo de divergência bastante diferente do esperado. A comunidade científica teve bastante resistência em aceitar esse resultado, devido ao modelo ser bidimensional em vez de tridimensional, altamente idealizado, com pouca semelhança a sistemas físicos reais. Em 1945 E. A. Guggenheim observou que a forma da curva de coexistência de fluidos também lançou dúvidas sobre as previsões clássicas. Contudo, foi apenas no início da década de 1960 que medidas precisas, devidas a Heller e Benedeck, mostraram a falha da teoria clássica de Landau, e iniciou-se a reconstrução que ocupou as décadas de 1960 e 1970 [10].

Um conhecimento profundo da natureza das flutuações críticas foi desenvolvido por um número de teóricos, como Leo Kadanoff, Michael Fischer, G. S. Rushbrooke, C. Domb, B. Widom, e muitos outros [10,11]. A construção de uma poderosa teoria analítica, a “teoria de renormalização”, foi obtida por Kenneth Wilson, um teórico de altas energias interessado em mecânica estatística, como uma analogia com dificuldades semelhante que atormentam a teoria quântica de campos.

A fonte da falha da teoria clássica de Landau pode ser entendida de forma relativamente simples, embora isso dependa de conceitos de mecânica estatística. A correção da teoria de renormalização infelizmente está além do nosso tratamento aqui, mas descreveremos as consequências termodinâmicas gerais da teoria de Wilson. Primeiro vamos desenvolver uma estrutura para a descrição da forma analítica de quantidades divergentes. Vamos rever as expectativas clássicas e as observações experimentais, bastante diferentes. Para tudo isso o seguinte análogo mecânico é uma introdução simples.

Exemplo.

■

2 Divergência e estabilidade

O quadro descrito da origem das divergências no ponto crítico, como visto anteriormente, pode ser ilustrado pelos critérios de estabilidade,

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T < 0, \quad (1)$$

e,

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right)^2 > 0. \quad (2)$$

Esses critérios de estabilidade expressam a condição de concavidade da função de Gibbs. O “achatamento” da função de Gibbs no ponto crítico corresponde à falha dessas condições de concavidade. De fato, todos os três critérios de estabilidade falham simultaneamente, e β , κ , e c_p divergem juntos. Uma perspectiva adicional é fornecida por um ponto de vista físico, antes de formal. Consideremos um ponto particular T, p , sobre a curva de coexistência de um sistema de duas fases. As isotermas do sistema são qualitativamente semelhantes às aquelas mostradas na figura 4. Em particular, as isotermas têm uma porção chata no plano $p - T$. Nessa porção chata o sistema é uma mistura de

duas fases, de acordo com a “regra da alavanca”. O volume pode ser aumentado com a pressão e a temperatura constantes, o sistema respondendo simplesmente alterando a fração molar em cada uma das duas fases constituintes. Assim, formalmente, a compressibilidade isotérmica $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ diverge.

Fig. 4. Isotermas esquemáticas de um sistema de duas fases.

Novamente considerando esse mesmo sistema no estado misto de duas fases, supomos uma pequena quantidade de calor $Q = T\Delta S$ é colocada no sistema. O calor fornece o calor de transição, calor de vaporização ou calor de fusão, e uma pequena quantidade de matéria passa de uma fase para outra. A temperatura permanece constante. Assim, $c_p = T(\partial s/\partial T)_p$ diverge.

A divergência de κ e c_p existe formalmente em todos os pontos de coexistência. Em todos os pontos de coexistência no plano $p - T$ ambos κ e c_p são descontínuos, saltando de um valor finito para outro passando por um infinito intermediário, no estado de mistura de fases, como na figura 5.

Fig. 5. Descontinuidade e divergência das suscetibilidades generalizadas na coexistência. A abscissa pode ser T ou p , ao longo de uma linha cruzando a curva de coexistência no plano $T - p$.

À medida que o ponto de atravessar a curva de coexistência é escolhido mais próximo do ponto crítico, a teoria clássica de Landau prediz que o salto de κ deve diminuir, mas o infinito intermediário permanece. Essa descrição é correta exceto muito próximo do ponto crítico, região em que ocorre o comportamento não-clássico dominado pelas flutuações. Apesar disso, o comportamento qualitativo permanece semelhante, uma divergência de κ no ponto crítico, embora de uma forma funcional diferente.

O calor específico comporta-se um pouco diferente. Como veremos, a teoria de Landau prediz que quando nos aproximamos do ponto crítico, tanto o salto no calor específico quanto a divergência intermediária somem. De fato a divergência permanece, embora seja uma divergência mais fraca do que a de κ .

3 Parâmetros de ordem e expoentes críticos

Embora a teoria clássica de Landau de transições de fase não seja quantitativamente correta, introduziu vários conceitos importantes. Uma observação particularmente fundamental de Landau foi que em qualquer transição de fase existe um “parâmetro de ordem”, que pode ser definido de modo que seja zero na fase de alta temperatura e não-nulo na fase de baixa temperatura. Parâmetros de ordem para várias transições de segunda ordem estão listados na tabela 1. O caso mais simples é a transição paramagnética para ferromagnética, ou seu análogo elétrico. Um parâmetro de ordem apropriado é o momento magnético, que mede o alinhamento cooperativo dos momentos de dipolo atômicos ou moleculares.

Outro exemplo simples e instrutivo é a transição “ordem-desordem” em ligas binárias, que ocorre, por exemplo, na liga cobre-zinco (Cu-Zn). A estrutura cristalina desse material é “cúbica de corpo centrado”, que pode ser visualizada como duas redes cúbicas simples interpenetradas. Por simplicidade nos referimos às subredes como A e B . Em altas temperaturas os átomos de Cu e Zn da liga estão localizados aleatoriamente, de modo que qualquer ponto da rede pode ser ocupado por um átomo de cobre ou de zinco. À medida que a temperatura diminui, uma transição de fase ocorre, de modo que os átomos de cobre ocupam preferencialmente uma subrede, e os átomos de zinco outra. Imediatamente abaixo da temperatura de transição esse efeito é pequeno, mas à medida que a temperatura continua diminuindo, a separação entre as redes aumenta. Na temperatura zero uma das subredes é completamente ocupada por átomos de cobre, e a outra por átomos de zinco. Um parâmetro de ordem apropriado é $(N_{Zn}^A - N_{Cu}^A)N^A$, ou a diferença entre a fração de sítios A ocupados por átomos de zinco e de cobre. Acima da temperatura de transição o parâmetro de ordem é zero, torna-se não-nulo na temperatura de transição, e +1 ou -1 em $T = 0$.

Como na transição ordem-desordem, o parâmetro de ordem pode sempre ser escolhido de modo a ser unitário em $T = 0$. Dizemos que ele é “normalizado”. No caso ferromagnético o parâmetro de ordem normalizado é $m(T)/m(0)$, enquanto o parâmetro extensivo é o momento magnético $m(T)$.

Lembramos aqui a discussão anterior sobre variáveis não-restringidas. Às vezes ocorre que um parâmetro intensivo definido formalmente não possui uma realização física. O sistema cobre-zinco é um exemplo. Em contraste com o caso ferromagnético, no qual o parâmetro de ordem é o momento magnético m e o parâmetro intensivo $\partial U/\partial m$ é o campo magnético B_e , o parâmetro de ordem para a liga cobre-zinco é $(N_{Zn}^A - N_{Cu}^A)$, mas o parâmetro intensivo não possui realidade física. O tratamento termodinâmico do sistema Cu-Zn requer que o parâmetro intensivo sempre tenha o valor zero. Da mesma forma, o parâmetro

intensivo conjugado ao parâmetro de ordem da transição superfluido do ^4He deve ter o valor zero.

Identificação do parâmetro de ordem, e o reconhecimento que várias suscetibilidades generalizadas divergem no ponto crítico, motivaram a definição de um conjunto de “expoentes críticos”, que descrevem o comportamento dessas quantidades na região crítica.

No contexto da termodinâmica há quatro expoentes críticos,, descritos como segue.

O calor específico molar, c_v no caso de fluidos e c_{B_e} no caso magnético, diverge no ponto crítico com expoentes α acima de T_{cr} e α' abaixo de T_{cr} ,

$$c_V \text{ ou } c_{B_e} \sim (T - T_{cr})^{-\alpha}, \quad (T > T_{cr}), \quad (3)$$

$$c_V \text{ ou } c_{B_e} \sim (T_{cr} - T)^{-\alpha'}, \quad (T < T_{cr}). \quad (4)$$

As “suscetibilidades generalizadas”, $\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T$ no fluido, e $\chi_T = (\mu_0/v)(\partial m/\partial B_e)_T$ no caso magnético, diverge com expoentes γ e γ' ,

$$\kappa \text{ ou } \chi_T \sim (T - T_{cr})^{-\gamma}, \quad (T > T_{cr}), \quad (5)$$

$$\kappa \text{ ou } \chi_T \sim (T_{cr} - T)^{-\alpha'}, \quad (T < T_{cr}). \quad (6)$$

Ao longo da curva de coexistência o parâmetro de ordem varia como $(T_{cr} - T)^\beta$,

$$\Delta v \text{ ou } m \sim (T_{cr} - T)^\beta, \quad (T < T_{cr}), \quad (7)$$

e, é claro, o parâmetro de ordem se anula para $T > T_{cr}$. Notemos que uma linha indica $T < T_{cr}$ para os expoentes α' e γ' , enquanto β pode ser definido apenas para $T < T_{cr}$, de modo que uma linha é supérflua.

Finalmente, sobre a isoterma crítica ($T = T_{cr}$) o parâmetro de ordem e seu correspondente parâmetro intensivo, satisfazem a relação,

$$m \sim B_e^{1/\delta}, \quad \text{ou} \quad \Delta v \sim (p - p_{cr})^{1/\delta}, \quad (8)$$

que define o expoente δ .

Além disso, há vários expoentes críticos definidos em termos de conceitos de mecânica estatística, que estão fora do domínio da termodinâmica macroscópica. Talvez o mais significativo desses expoentes adicionais descreve o alcance das flutuações, ou no tamanho das regiões correlacionadas dentro do sistema. As flutuações de comprimento de onda longo dominam próximo do ponto crítico, e o alcance das regiões correlacionadas diverge.

O início do comportamento correlacionado de longo alcance é a chave para a solução em mecânica estatística do problema, o “grupo de renormalização”. Porque grandes regiões estão tão correlacionadas, os detalhes da estrutura atômica particular do material específico, tornam-se de importância secundária! A estrutura atômica é tão obscurecida pela correlação de longo alcance que grandes famílias de materiais comportam-se de forma semelhante, um fenômeno conhecido como “universalidade”, que estudaremos em seguida.

4 Teoria clássica na região crítica - Teoria de Landau

A teoria clássica de Landau, que calcula os expoentes críticos, fornece o padrão de expectativa com que podemos comparar as observações experimentais e os resultados da teoria do grupo de renormalização.

Consideremos um sistema no qual o parâmetro de ordem não normalizado é ϕ . Podemos imaginar, por exemplo, a magnetização de um cristal uniaxial, no qual os dipolos possuem a mesma probabilidade de apontar para cima ou para baixo, acima da temperatura de transição, ou a liga binária Cu-Zn. A função de Gibbs G é uma função de $T, p, \phi, n_1, n_2, \dots, n_r$,

$$G = G(T, p, \phi, n_1, n_2, \dots, n_r). \quad (9)$$

Na vizinhança imediata do ponto crítico o parâmetro de ordem é pequeno, sugerindo uma expansão em série de potências de ϕ ,

$$G = G_0 + G_1\phi + G_2\phi^2 + G_3\phi^3 + \dots, \quad (10)$$

em que G_0, G_1, G_2, \dots são funções de $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$. Para o sistema magnético ou a liga binária, a simetria dos problemas imediatamente exclui os termos ímpares, requerendo que a função de Gibbs seja par em ϕ . Não há diferença entre spin para cima ou para baixo, ou entre as subredes A e B . Esse raciocínio é um precursor e um protótipo de argumentos de simetria mais elaborados em sistemas mais complexos. Assim,

$$G = G_0 + G_2\phi^2 + G_4\phi^4 + \dots, \quad (11)$$

Cada um dos coeficientes da expansão é uma função de $T, p, n_1, n_2, \dots, n_r$, $G_j = G_j(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$. Consideremos agora a curva de coexistência extrapolada, tracejada na figura 3. Nessa curva p é uma função de T , e todas as frações molares são constantes, de modo que cada um dos coeficientes G_j na expansão é efetivamente uma função de T apenas. Dessa forma, G é uma função apenas de T e ϕ .

A forma de $G(T, p)$ como função de ϕ , para ϕ pequeno, é mostrado na figura 6, para as quatro possíveis combinações de sinais de G_2 e G_4 .

Fig. 6. Formas possíveis de $G(T, p)$ para vários sinais dos coeficientes da expansão.

Um ponto sobre a curva de coexistência extrapolada, “além” do ponto crítico, está na região de estabilidade de fase única, em que a função de Gibbs tem um mínimo simples. Desse fato concluímos que $G_2(T)$ é positivo. Estabilidade frente a grandes flutuações implica em $G_4(T)$ também ser positivo. À medida que o ponto de interesse se aproxima e passa pelo ponto crítico, ao longo da curva de coexistência, a curvatura de $G_2(T)$ passa por zero e torna-se negativa. A função $G_4(T)$ normalmente permanece positiva. *A temperatura crítica é vista simplesmente como a temperatura em que G_2 possui uma raiz.*

A variação de sinal de G_2 no ponto crítico implica que uma expansão de G_2 em série de potências de $(T - T_{cr})$ tem a forma,

$$G_2[T, p(T)] = (T - T_{cr})G_2^0 + \text{termos da ordem de } (T - T_{cr})^2 + \dots \quad (12)$$

Agora, seja o parâmetro intensivo conjugado a ϕ igual a zero. No caso magnético, em que ϕ é o momento magnético normalizado, isso implica em não haver campo magnético externo, enquanto na liga binária o parâmetro intensivo é automaticamente zero. Então, em qualquer dos casos,

$$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2(T - T_{cr})G_2^0\phi + 4G_4\phi^3 + \dots = 0. \quad (13)$$

Essa equação têm diferentes soluções acima e abaixo de T_{cr} . Para $T > T_{cr}$ a única solução real é $\phi = 0$,

$$\phi = 0 \quad (T > T_{cr}). \quad (14)$$

Abaixo de T_{cr} a solução $\phi = 0$ corresponde a um máximo, em lugar de um mínimo, para G , mas há duas soluções reais correspondendo a mínimos,

$$\phi = \pm \left[\frac{G_2^0}{2G_4} (T_{cr} - T) \right]^{1/2}, \quad (T \lesssim T_{cr}). \quad (15)$$

Essa é a conclusão básica da teoria clássica de pontos críticos. *O parâmetro de ordem* (momento magnético, diferença na ocupação de zinco e cobre da subrede A, etc.) *espontaneamente se torna não-nulo e cresce como $(T_{cr} - T)^{1/2}$ para*

temperaturas abaixo de T_{cr} . o expoente crítico β , definido anteriormente, tem classicamente o valor $1/2$,

$$\beta \text{ (clássico)} = 1/2. \quad (16)$$

Em contraste, os experimentos indicam que para vários sistemas ferromagnéticos ou fluidos o valor de β está próximo de 0,3 ou 0,4.

Na equação (13) supomos que o parâmetro intensivo conjugado a ϕ é zero. Isso decorre do nosso interesse no valor espontâneo de ϕ abaixo de T_{cr} . Procuramos agora o comportamento da “susceptibilidade” χ_T para temperaturas logo acima de T_{cr} , com,

$$\chi_T^{-1} = N \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \right)_{T, \phi \rightarrow 0}. \quad (17)$$

No caso magnético χ_T^{-1} é igual a $N(\partial B_e / \partial m)_{T, m \rightarrow 0}$ de modo que $\mu_0 \chi_T$ é a familiar susceptibilidade magnética molar. Então,

$$\frac{1}{N} \chi_T^{-1} = 2(T - T_{cr})G_2^0 + 12G_4\phi^2 + \dots, \quad (18)$$

ou fazendo $\phi \rightarrow 0$,

$$\frac{1}{N} \chi_T^{-1} = 2(T - T_{cr})G_2^0 + \dots, \quad T \gtrsim T_{cr}. \quad (19)$$

Esse resultado mostra o valor clássico do expoente γ como um,

$$\gamma \text{ (clássico)} = 1. \quad (20)$$

Novamente, para sistemas ferromagnéticos e para fluidos os valores medidos de γ estão em torno de 1,2 a 1,4.

Para $T < T_{cr}$ o parâmetro de ordem se torna não-nulo. Substituindo (15) em (18),

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \chi_T^{-1} &= 2(T - T_{cr})G_2^0 + 12G_4 \left[\frac{1}{2} \frac{G_2^0}{G_4} \right] (T_{cr} - T) + \dots, \\ &= 4(T_{cr} - T)G_2^0 + \dots. \end{aligned} \quad (21)$$

Concluimos então que o valor clássico de γ' é um. Novamente esse resultado não concorda com os experimentos, que apontam γ' entre 1,0 e 1,2.

Os valores dos expoentes críticos que seguem da teoria de Landau estão na tabela 2.

Expoente	Valor clássico	Intervalo aproximado dos valores observados
α	0	$-0,2 < \alpha < 0,2$
α'	0	$-0,2 < \alpha' < 0,3$
β	1/2	$0,3 < \beta < 0,4$
γ	1	$1,2 < \gamma < 1,4$
γ'	1	$1 < \gamma' < 1,2$
δ	3	$4 < \delta < 5$

Tabela 2. Expoentes críticos. Valores clássicos e intervalos aproximados dos valores observados.

Exemplo.



5 Raízes do problema do ponto crítico

Podemos perguntar como um argumento simples, direto e geral como o que vimos pode levar a resultados incorretos. O erro está no argumento em si, ou nos fundamentos da termodinâmica? Essa dúvida existiu por três décadas entre os termodinâmicos. Embora não possamos ver em detalhe aqui a teoria de renormalização, que resolveu o problema, pode ser interessante identificar a fonte da dificuldade. Para isso consideramos o postulado mais central da termodinâmica, o postulado da entropia máxima. Esse postulado é uma transcrição simplificada dos teoremas da mecânica estatística. Essa simplificação tem consequências significantes apenas quando as flutuações são dominantes, isto é, na região crítica.

Os teoremas fundamentais da mecânica estatística calculam a probabilidade de flutuações em sistemas compostos fechados, ou em sistemas em contato com reservatórios apropriados. Para um sistema composto fechado, a energia de um dos subsistemas flutua, e a probabilidade que em qualquer instante tenha um valor E é proporcional a $\exp(S(E)/k)$, em que S é a entropia do sistema composto. A energia média U é obtida da maneira usual da densidade de probabilidade.

Geralmente a densidade de probabilidade é bastante estreita. A energia média é muito aproximadamente igual à energia mais provável. A última é mais facilmente obtida da distribuição de probabilidade, pois a *energia mais provável*

é simplesmente o valor de E que maximiza $\exp(S(E)/k)$, ou que maximiza a entropia S .

O postulado básico da termodinâmica incorretamente identifica o valor mais provável da energia como o valor de equilíbrio ou valor médio!

Felizmente a densidade de probabilidade dos sistemas macroscópicos é quase sempre extremamente estreita. Para uma densidade de probabilidade estreita o valor médio e o valor mais provável coincidem, e a termodinâmica clássica é uma teoria válida. Contudo, na região crítica o mínimo da função termodinâmica se torna chato, a distribuição de probabilidade se torna muito larga, e a distinção entre estados médios e mais prováveis se torna significativa.

Para ilustrar a consequência dessa distinção próximo do ponto crítico, a figura 7 mostra o potencial de Gibbs esquematicamente como uma função do parâmetro de ordem ϕ , para duas temperaturas ligeiramente abaixo de T_{cr} , com o parâmetro intensivo igual a zero. Apenas o ramo positivo de ϕ é mostrado, embora haja um ramo similar para ϕ negativo. Supomos o sistema ter o mínimo com $\phi > 0$. Para T_1 o potencial é chato e assimétrico, e a densidade de probabilidade para o parâmetro de ordem flutuante, linha tracejada, é correspondentemente larga e assimétrica. O valor médio ϕ_1^a de ϕ é deslocado para a esquerda do valor mais provável ϕ_1^{mp} . Para a temperatura T_2 mais deslocado da temperatura crítica o potencial é quase simétrico próximo do mínimo, e a densidade de probabilidade é quase simétrica. O valor médio ϕ_2^a e o valor mais provável ϕ_2^{mp} são quase idênticos. Quando a temperatura muda de T_1 para T_2 a variação clássica predita no parâmetro de ordem é $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$, enquanto a predição da mecânica estatística é $\phi_2^a - \phi_1^a$. Vemos então que a termodinâmica clássica prediz incorretamente a dependência com a temperatura, do parâmetro de ordem à medida que nos aproximamos da temperatura crítica. Essa falha é relacionada com a natureza chata e assimétrica do mínimo do potencial.

Fig. 7. Distribuições de probabilidade, valores médios e mais prováveis para o parâmetro de ordem flutuante. As temperaturas são $T_2 \lesssim T_1 \lesssim T_c$. As distribuições de probabilidade são mostradas como curvas tracejadas. Os valores clássicos ou mais prováveis são ϕ_1^{mp} e ϕ_2^{mp} , e coincidem com os mínimos de G . Os valores médios ou observáveis são ϕ_1^a e ϕ_2^a . A taxa de variação dos valores médios é mais rápida do que a taxa de variação dos valores mais prováveis, devido à assimetria das curvas para T_1 . Isso é mais consistente com um expoente crítico $\beta \simeq 1/3$, em vez de $1/2$, como mostrado na figura menor.

Para estender esse raciocínio um pouco mais, observamos que $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$ é menor do que $\phi_2^a - \phi_1^a$. Isto é, a predição da termodinâmica clássica no deslocamento de ϕ , para uma dada variação de temperatura, é menor do que o deslo-

camento verdadeiro, no valor *médio* de ϕ . Isso é consistente com a predição clássica $\beta = 1/2$, em vez do valor $\beta \simeq 1/3$.

Essa discussão fornece uma visão ilustrativa da origem da falha da teoria clássica de Landau. Mas não dá nenhuma informação sobre a profundidade e beleza da “teoria do grupo de renormalização”, sobre a qual faremos adiante algumas poucas observações.

6 Escala e universalidade

Como mencionado anteriormente, o efeito dominante que surge na teoria do grupo de renormalização, é o aparecimento de comportamento correlacionado de longo alcance, na vizinhança do ponto crítico. Isso ocorre devido às excitações de comprimento de onda longo. À medida que as flutuações crescem, as flutuações de comprimentos de onda longos crescem mais rapidamente, e elas dominam as propriedades na região crítica. Dois efeitos resultam da dominância das flutuações correlacionadas de longo alcance.

A primeira classe de efeitos é descrita pelo termo it escala. Especificamente, a divergência das suscetibilidades e o crescimento do parâmetro de ordem estão relacionados com a divergência do alcance das flutuações correlacionadas. Mais do que refletir a complexidade atômica do sistema, os diversos fenômenos críticos todos escalam com o alcance das correlações divergentes *e portanto um com o outro*. Essa interrelação entre os expoentes críticos é mais economicamente expressa na “hipótese de escala”, o resultado fundamental da teoria do grupo de renormalização. Esse resultado afirma que o termo dominante no potencial de Gibbs, ou outro potencial termodinâmico, como apropriado para a transição crítica considerada, na região do ponto crítico, é da forma,

$$G_s \sim |T - T_{cr}|^{2-\alpha} f^\pm \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{|T - T_{cr}|^{2-\alpha}} \right), \quad (T \rightarrow T_{cr}). \quad (22)$$

Usamos aqui a notação magnética por conveniência, mas B_e pode ser interpretado geralmente como o parâmetro intensivo conjugado ao parâmetro de ordem ϕ . A forma funcional detalhada do potencial de Gibbs é descontínua através da curva de coexistência, como esperado, e essa descontinuidade na forma é indicada pela notação f^\pm . A função f^+ se aplica a $T > T_{cr}$, e a função diferente f^- se aplica a $T < T_{cr}$. Além disso o potencial de Gibbs pode ter termos “regulares” adicionais, a expressão acima sendo apenas a parte dominante do potencial de Gibbs no limite em que se aproxima o ponto crítico.

O conteúdo essencial da equação (22) é que a quantidade $G_s/|T - T_{cr}|^{2-\alpha}$ não é uma função de T e B_e separadamente, mas apenas da variável $B_e^{1+1/\delta}/|T -$

$T_{cr}|^{2-\alpha}$. Essa variável pode aparecer como qualquer potência. Vamos escrever G_s como uma função de $B_e/|T - T_{cr}|^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}$.

A propriedade de escala expressa na equação (22) relaciona todos os outros expoentes críticos *por relações universais* aos dois expoentes α e δ , como mostraremos. O procedimento é simples, calculamos os expoentes críticos da equação fundamental (22).

Primeiro calculamos o expoente crítico α , para confirmar seu significado. Para isso fazemos $B_e = 0$. As funções $f^\pm(x)$ são supostas ser bem comportadas na região $x = 0$, com $f^\pm(0)$ sendo constantes finitas. A capacidade térmica é então,

$$c_{B_e} \sim \frac{\partial^2 G(B_e = 0)}{\partial T^2} \sim (2 - \alpha)(1 - \alpha)|T - T_{cr}|^{-\alpha} f^\pm(0). \quad (23)$$

Portanto o expoente crítico para a capacidade térmica, acima e abaixo de T_{cr} , é identificado com o parâmetro α em G_s ,

$$\alpha' = \alpha. \quad (24)$$

Da mesma forma, a equação de estado $m = m(T, B_e)$ é obtida da equação (22) por diferenciação,

$$\begin{aligned} m = -\frac{\partial G_s}{\partial B_e} &\sim -|T - T_{cr}|^{2-\alpha} f'^\pm \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{|T - T_{cr}|^{2-\alpha}} \right) \frac{\partial}{\partial B_e} \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{|T - T_{cr}|^{2-\alpha}} \right), \\ &\sim -B_e^{1/\delta} f'^\pm \left(\frac{B_e^{1+1/\delta}}{|T - T_{cr}|^{2-\alpha}} \right), \end{aligned} \quad (25)$$

com $f'^\pm(x)$ denotando $(d/dx)f^\pm(x)$. Novamente as funções $f'^\pm(0)$ são supostas finitas, e portanto confirmamos que o símbolo δ tem o significado esperado, como definido na equação (8).

Para considerarmos a dependência de m e χ com a temperatura, para calcularmos os expoentes críticos β e γ , é mais conveniente reescrever f^\pm como uma função g^\pm de $B_e/|T - T_{cr}|^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}$,

$$G_s \sim |T - T_{cr}|^{2-\alpha} g^\pm \left(\frac{B_e}{|T - T_{cr}|^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right). \quad (26)$$

Então,

$$m = -\frac{\partial G_s}{\partial B_e} \sim |T - T_{cr}|^{(2-\alpha)/(1+\delta)} g'^\pm \left(\frac{B_e}{|T - T_{cr}|^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right), \quad (27)$$

logo,

$$\beta = \frac{2 - \alpha}{1 + \delta}. \quad (28)$$

Também temos,

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial m}{\partial B_e} \sim |T - T_{cr}|^{(2-\alpha)(1-\delta)/(1+\delta)} g''_{\pm} \left(\frac{B_e}{|T - T_{cr}|^{(2-\alpha)\delta/(1+\delta)}} \right), \quad (29)$$

logo,

$$\gamma = \gamma' = (\alpha - 2) \frac{1 - \delta}{1 + \delta}. \quad (30)$$

Portanto todos os expoentes críticos são calculados em termos de α e δ . Os valores observados dos expoentes críticos de vários sistemas são, é claro, consistentes com essas relações.

Como afirmamos anteriormente, existem duas consequências primárias da dominância das flutuações correlacionadas de longo alcance. Uma dessas é a escala de propriedades críticas para o alcance das correlações, dando origem a relações de escala entre os expoentes críticos. A segunda consequência é que os valores numéricos dos expoentes não dependem das características atômicas detalhadas do material particular, mas são determinados pelas propriedades gerais das flutuações divergentes. A teoria do grupo de renormalização demonstra que os valores numéricos dos expoentes de uma grande variedade de materiais são idênticos. Os valores são determinados primariamente pela *dimensionalidade do sistema* e pela *dimensionalidade do parâmetro de ordem*.

A dimensionalidade do sistema é um conceito bastante evidente. A maioria dos sistemas termodinâmicos são tridimensionais. Contudo, é possível estudar sistemas bidimensionais como camadas monomoleculares adsorvidas sobre substratos cristalinos. Ou cadeias poliméricas unidimensionais podem também ser estudadas. Um grande número de dimensões é possível teoricamente, pois podem ser estudados modelos de sistemas em mecânica estatística em quatro, cinco, ou mais dimensões, e mesmo em um número fracional de dimensões.

A dimensionalidade do parâmetro de ordem se refere a um escalar, vetor ou tensor, para representar o parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem de uma liga binária é um escalar, de dimensão um. O parâmetro de ordem de um sistema ferromagnético, que é o momento magnético, é um vetor, logo de dimensão três. O parâmetro de ordem de um supercondutor, ou do ^4He superfluido, é um número complexo. Com componentes real e imaginária independentes, é considerado bidimensional. Também aqui modelos teóricos podem

ser construídos com parâmetros de ordem com outras dimensões.

Sistemas com a mesma dimensionalidade espacial e com a mesma dimensionalidade dos parâmetros de ordem, são ditos estarem na mesma “classe de universalidade”. E sistemas na mesma classe de universalidade têm o mesmo valor dos expoentes críticos.

7 Problemas

References

- [1] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill (1968).
- [2] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover (1956).
- [3] Wangsness, *Electromagnetic Fields*, p. 372.
- [4] Callen, *Thermodynamics*.
- [5] Reif, *Fundamentals of Thermal Physics*.
- [6] Huang, *Statistical Mechanics*.
- [7] E. A. Gugenheim, *Boltzmann Distribution Law*, Interscience Publishers, Inc., New York (1955).
- [8] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966.
- [9] L. Tisza, *Generalizes Thermodynamics*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, 1966.
- [10] H. E. Stanley, *Introduction do Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford Univ. Press, New York and Oxford, 1971
- [11] P. Pfeuty and G. Toulouse, *Introduction to the Renormalization Group and Critical Phenomena*, John Wiley and Sons, NY, 1971.